



(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des  
Hinweises auf die Patenterteilung:  
**01.04.1998 Patentblatt 1998/14**

(51) Int Cl.<sup>6</sup>: **C08G 69/26**

(21) Anmeldenummer: **95114719.8**

(22) Anmeldetag: **19.09.1995**

(54) **Transparente, farblose amorphe Polyamide und Formteile**

Transparent colourless amorphous polyamides and moulded articles

Polyamides amorphes transparents incolores et articles moulés

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**BE CH DE FR GB IT LI NL**

(30) Priorität: **01.02.1995 CH 270/95**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**07.08.1996 Patentblatt 1996/32**

(73) Patentinhaber: **EMS-INVENTA AG**  
**8001 Zürich (CH)**

(72) Erfinder: **Dalla Torre, Hans, Dr.Phil.**  
**CH-7013 Domat/Ems (CH)**

(74) Vertreter: **Hotz, Klaus, Dipl.-El.-Ing./ETH**  
**Patentanwalt**  
**c/o OK pat AG**  
**Hinterbergstrasse 36**  
**Postfach 5254**  
**6330 Cham (CH)**

(56) Entgegenhaltungen:  
**EP-A- 0 050 742 EP-A- 0 619 336**  
**GB-A- 2 197 332 GB-A- 2 218 105**  
**US-A- 4 207 411**

Bemerkungen:

Die Akte enthält technische Angaben, die nach dem  
Eingang der Anmeldung eingereicht wurden und die  
nicht in dieser Patentschrift enthalten sind.

**EP 0 725 101 B1**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

## Beschreibung

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind transparente, farblose und amorphe Polyamide und ihre Blends oder Legierungen mit Homopolyamiden sowie die aus ihnen herstellbaren Formteile, die hohe Zähigkeit, gute Lösungsmittelbeständigkeit bei gleichzeitig hoher Steifheit und Wärmeformbeständigkeit sowie hohe Wechselbiegefestigkeiten zeigen und im Gegensatz zum Stand der Technik farblos sind.

In den Patenten **EP-50 742**, **EP-69 700**, **US-PS 2,696,482**, **US-PS 3,597,400**, **US-PS 4,207,411**, **US-PS 4,369,305** werden amorphe Polyamide aus aliphatischen Diaminen und/oder 4,4'-Diamino-dicyclohexyl-methan (PACM) und aromatischen Dicarbonsäuren beschrieben, welche aber eine ungenügende Zähigkeit und Transparenz besitzen und nicht farblos sind.

Auch die Polyamide der Patente **US-PS 2,512,606** und **DE-OS 20 34 541** aus aliphatischen Dicarbonsäuren und unsubstituierten cycloaliphatischen Diaminen mit hohem trans-trans Isomerenanteil sind gegenüber kochendem Wasser und Alkoholen ungenügend spannungsrisssbeständig und in manchen Fällen trüb. Die in **DE 43 10 970** beschriebenen Polyamide schliesslich benötigen einen besonders hohen trans-trans Isomerenanteil von 35 - 60 % des 4,4'-Diaminodicyclohexyl-methans, -methans, welcher nur durch spezielle Reaktionsbedingungen mit einer aufwendigen destillativen Fraktionierung bei der Herstellung des Diamins erreicht wird. Dadurch werden diese Diamine nicht unerheblich verteuert. Sie waren kommerziell erhältlich unter den Bezeichnungen PACM 50® (Du Pont, Wilmington) und Wondamin® (New Japan Chem. Corp., Osaka). Auch das Dicycan® (BASF), ein unsubstituiertes Bis (4-aminocyclohexyl)methan, besitzt ähnliche hohe trans-trans Isomerenanteile. Wenn diese Diamine auch eine zufriedenstellende Zähigkeit des Polyamides bewirken, so sind die hergestellten Formkörper trotzdem nicht genügend wechselbiegefest und wärmeformbeständig, wie es für determinierte Anwendungen wie Filtertassen im höheren Temperaturbereich erforderlich ist.

Die **DE 15 95 354** beschreibt ein Verfahren zur Herstellung glasklarer Polyamide aus Dicarbonsäuren und einem definierten Isomerengemisch des Bis-(aminocyclohexyl)-propans, die bis zu 80 % Caprolactam enthalten können. Dabei wird ausdrücklich auf das nachträgliche 'Trübwerden' solcher Polyamide verwiesen, die als Dicarbonsäure Dodecandisäure enthalten.

Die **DE 37 17 928** schützt transparente Copolyamide aus bevorzugt aromatischen Dicarbonsäuren mit den heute nicht mehr erhältlichen Isomeren des Bis-(4-amino-3-methyl-5-ethyl-cyclohexyl)-methans, die ungenügend hohe TG-Werte zeigen und die **DE 37 28 334** beansprucht schlagzähmodifizierte Blends von Copolyamiden aus aromatischen Dicarbonsäuren und einem Hexamethyldiamin-PACM-Gemisch, ebenfalls mit zu tiefen TG-Werten.

Somit bestand die Aufgabe, Polyamidformmassen zur Verfügung zu stellen, die die Nachteile des Stands der Technik überwinden lassen.

Diese Aufgabe wird durch die transparenten, farblosen und amorphen Polyamide und ihre Blends oder Legierungen mit mindestens einem Homopolyamid und die aus den Polyamiden und ihren Blends und Legierungen herstellbaren Formteilen gelöst, wobei die Polyamide aufgebaut sind aus

- alkylsubstituierten cycloaliphatischen Diaminen mit 14 bis 22 C-Atomen und
  - unverzweigten aliphatischen Dicarbonsäuren mit 8 bis 14 C-Atomen, welche durch maximal 20 Mol-% aromatische Dicarbonsäuren ersetzt sein können,
  - oder aus
  - unverzweigten aliphatischen Diaminen mit 8 bis 14 C-Atomen und
  - cycloaliphatischen Dicarbonsäuren mit 8 bis 36 C-Atomen, welche durch maximal 20 Mol-% aromatische Dicarbonsäuren ersetzt sein können und
- wobei die Polyamide oder deren Blends oder Legierungen wahlweise verarbeitungs- und/oder verwendungsbedingte Zusatzstoffe enthalten.

Sie wird insbesondere gelöst durch Polyamide, sowie Blends und Legierungen mindestens eines aliphatischen Homopolyamids mit diesen Polyamiden, in denen bevorzugt langkettige aliphatische Monomerbausteine mit cycloaliphatischen Monomerbausteinen mit mindestens einen Cyclohexanring kombiniert sind und die infolge dieser Kombination extrem hohe Wechselbiegefestigkeiten und gleichzeitig hohe Zähigkeit, hohe Steifheit, hohe Wärmeformbeständigkeit und gute Lösungsmittelbeständigkeit aufweisen.

Dabei können sowohl alkylsubstituierte cycloaliphatische Diamine mit 14 bis 22 C-Atomen mit unverzweigten aliphatischen Dicarbonsäuren kombiniert sein, welche 8 bis 14 C-Atome, bevorzugt 8 bis 12 C-Atome aufweisen, und die in besonderen Fällen durch kleine Anteile an aromatischen Dicarbonsäuren, durch maximal 20 Mol% und bevorzugt durch maximal 10 Mol% ersetzt sein können, als auch unverzweigte aliphatische Diamine mit 8 bis 14 C-Atomen, mit cycloaliphatischen Dicarbonsäuren, die 8 bis 36 C-Atome und die bevorzugt mindestens einen Cyclohexanring aufweisen. Auch sie können durch maximal 20 Gew.%, bevorzugt maximal 10 Gew.% mindestens einer aromatischen Dicarbonsäure ersetzt sein.

Als alkylsubstituierte cycloaliphatische Diamine sind solche zu verstehen, welche am mindestens einen Cyclohexanring einen oder mehrere Alkylsubstituenten wie Methyl-, Ethyl-, Propyl- und Isobutylreste, besitzen. Als cycloaliphatische Dicarbonsäuren sind solche mit einem oder mehreren Cyclohexanringen zu verstehen.

Überraschend wurde gefunden, dass insbesondere die transparenten Polyamide aus Decandisäure oder Dodecandisäure und einem kommerziell verfügbaren Isomerengemisch des Typs 3,3'-Dimethyl-4,4'-diamino-dicyclohexylalkan, insbesondere des 3,3'-Dimethyl-4,4'-diamino-dicyclohexyl-methan oder Bis-(3-Methyl-4-aminocyclohexyl)-methan, nämlich dem Laromin C<sub>260</sub>® (BASF), allein oder in Blends oder Mischungen mit Homopolyamiden für sehr duktile, ausserordentlich wechselfest und trotzdem steife und wärmeformbeständige, in Alkohol, Ketonen und Heisswasser spannungsrisssbeständige Formteile geeignet sind.

Eine andere bevorzugte Ausführungsform ist die Kombination von Decandiamin oder Dodecandiamin mit 1,4-Cyclohexan-dicarbonsäuren für die erfindungsgemässen Polyamide..

Die erfindungsgemässen Polyamide können nach Verfahren des Stands der Technik unter Druck in Autoklaven oder in Reaktionsextrudern bei Temperaturen, bevorzugt über 260°C hergestellt werden.

Die Blends oder Legierungen mit Homopolyamiden werden nach den üblichen aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren hergestellt.

Die dazu vorteilhaft verwendeten aliphatischen Homopolyamide sind bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe PA69, PA610, PA612, PA912, PA1212, PA11 und PA12.

Polyamide, Blends und Legierungen können wahlweise Zusatzstoffe, bevorzugt aus der Gruppe Gleitmittel, UV- und Hitzestabilisatoren, Kettenregler, Pigmente, Farbstoffe und Verstärkungsmittel enthalten, unter letzteren sind Glas, Mineralien, Fasern und Füllstoffe bevorzugt.

Die Erfindung beinhaltet auch Formteile, die aus den erfindungsgemässen Polyamiden, Blends oder Legierungen herstellbar sind.

Die erfindungsgemässen Formteile zeichnen sich nicht nur durch sehr hohe Wechselbiegefestigkeiten aus, die durch Wechselbiegezyklen (gemessen an 4mm dicken, trockenen Prüfstäben bei 23°C analog DIN 53442) von mindestens 1'000 000, bevorzugt von 1'500 000 und besonders bevorzugt von mindestens 1'900 000 belegt sind, sondern gleichzeitig durch Kerbschlagzähigkeiten von mindestens 10, bevorzugt 12 KJ/m<sup>2</sup> bei 23°, sowie durch gute Wärmeformbeständigkeit infolge von T<sub>g</sub> Werten über 157°C bei ausgezeichneter Spannungsrisssbeständigkeit in den meisten Lösungsmitteln.

Diese Kombination von wichtigen Eigenschaften wird nicht zuletzt durch hohe Molekulargewichte resp. hohe relative Lösungsviskositäten der erfindungsgemässen Polyamide, die über 1.7 (gemessen 0,5%ig in m-Kresol) liegen, ermöglicht. Sie ist im Stand der Technik bisher nicht beschrieben.

Die folgenden Beispiele sollen den Erfindungsgedanken erläutern, aber nicht einschränken.

### Beispiel 1

In einem Druckautoklaven von 130 l Fassungsvermögen wurden über eine beheizte Vorlage 13'800 g Dodecandisäure, 14'590 g Laromin C<sub>260</sub>® [Bis-(3-methyl-4-aminocyclohexyl)-methan)], 30 g 50 %ige wässrige H<sub>3</sub>PO<sub>2</sub>, 150 g Benzoesäure und 10 l Wasser eingefüllt und homogen gerührt.

Nach einer Druck-, Entspannungs- und Entgasungsphase wurde das Polyamid mittels eines unter Kaltwasser geführten Stranges abgezogen und granuliert. Das getrocknete Granulat besass folgende Eigenschaften:

Granulatbeurteilung	-	farblos
	-	brillant
	-	transparent
eta rel 0,5 %ig m-Kresol	1,71	
Schmelzviskosität bei(270°C/122,6 N)	(Pa·s)	986
TG	(°C)	157,1
Kalkrist.Punkt	(°C)	keine Schmelzpeaks
Schmelzpunkt	(°C)	keine Schmelzpeaks
Endgruppen NH <sub>2</sub> /COOH	(μ aeq/g)	51/34
H <sub>2</sub> O Gehalt	(Gew%)	0,010

An dem zu Prüfkörpern verspritzten Granulat wurden folgende mechanische Werte gemessen:

# EP 0 725 101 B1

Schlagzähigkeit, trocken 23°C/-40°C	(kJ/m <sup>2</sup> )	oB / oB (=ohne Bruch)
Kerbschlagzähigkeit, tro. 23°C/-40°C	(kJ/m <sup>2</sup> )	12/10
Reissfestigkeit, tro./kond. 23°C	(N/mm <sup>2</sup> )	48/45
Reissdehnung, tro./kond.	(%)	79/86
Zug-E-Modul, tro./kond. 23°C	(N/mm <sup>2</sup> )	1'640/1'640
Anzahl Lastwechselzyklen analog DIN 53442, trocken, 23°C, an 4 mm dicken Stäben auf einem C. Schenk Wechselprüfapparat Typ PWO 150/1966		1'960 000

Spannungsrisssbeständigkeit in Methanol, Aceton, Ethylacetat, Toluol: keine Rissbildung

Klein-DIN-Balken wurden 5 Monate in kochendes Wasser gelegt: die Prüfkörper blieben transparent zeigten keinerlei Deformation und besaßen dann noch 80 % der ursprünglichen Kerbschlagzähigkeit.

## **Beispiel 2** (Vergleichsbeispiel)

In gleicher Weise wie in Beispiel 1 wurde über ein Vorlagegefäß 13'800 g Dodecandisäure, 12'870 g eines Bis (4-amino-cyclohexyl)-methans (Dicycan®), mit hohem trans/trans Gehalt, 30 g 50 %ige wässrige unterphosphorige Säure, 150 g Benzoesäure und 10 l Wasser eingefüllt und zu einer homogenen Mischung verrührt.

Nach einer gleichen Polykondensationsreaktion wie in Beispiel 1 wurde ein transparenter, aber mit einem leichten Schleier getrübter Strang abgezogen und granuliert.

Die Granulateigenschaften waren die folgenden:

Granulatbeurteilung		transparent, mit einem Trübungsschleier
eta rel (0,5 %ig, m-Kresol)		1,68
Schmelzviskosität bei 270°C/122,6 N	(Pa·s)	1'648
TG	(°C)	139,9
Kalkrist. Punkt	(°C)	173,5
Schmelzpunkt	(°C)	252,7
Endgruppen, NH <sub>2</sub> /COOH	(μ aeq/g)	50/112
H <sub>2</sub> O Gehalt	(Gew%)	0,015

Die gespritzten Prüfkörper besaßen folgende mechanische Werte:

Schlagzähigkeit, trocken. 23°C/-40°C	(kJ/m <sup>2</sup> )	oB/oB
Kerbschlagzähigkeit, tro. 23°C/-40°C	(kJ/m <sup>2</sup> )	1.6/0,7
Reissfestigkeit, tro./kond. 23°C	(N/mm <sup>2</sup> )	41
Reissdehnung	(%)	36
Zug-E-Modul, tro./kond. 23°C	(N/mm <sup>2</sup> )	1'560/1'630
Anzahl Lastwechselzyklen trocken, 23°C, (DIN 53442) an 4 mm dicken Stäben auf einem C. Schenk Wechselprüfapparat Typ PWO 150/1966		328'600
Spannungsrisssbeständigkeit in Methanol, Aceton, Ethylacetat, Toluol:		beginnende Rissbildung

Wie im Beispiel 1 wurden Klein-DIN-Balken 5 Monate in kochendes Wasser gelegt; die Balken wurden trüb, waren deformiert und besaßen eine um mehr als 50 % reduzierte Kerbschlagzähigkeit im Vergleich zum Ausgangswert.

**Patentansprüche**

1. Transparente, farblose, amorphe Polyamide oder deren Blends oder Legierungen mit mindestens einem Homopolyamid, dadurch gekennzeichnet, dass die Polyamide aus
  - alkylsubstituierten cycloaliphatischen Diaminen mit 14 bis 22 C-Atomen und
  - unverzweigten aliphatischen Dicarbonsäuren mit 8 bis 14 C-Atomen, welche durch maximal 20 Mol-% aromatische Dicarbonsäuren ersetzt sein können, oder aus
  - unverzweigten aliphatischen Diaminen mit 8 bis 14 C-Atomen und
  - cycloaliphatischen Dicarbonsäuren mit 8 bis 36 C-Atomen, welche durch maximal 20 Mol-% aromatische Dicarbonsäuren ersetzt sein können,aufgebaut sind, wobei die Polyamide oder deren Blends oder Legierungen wahlweise verarbeitungs- und/oder verwendungsbedingte Zusatzstoffe enthalten.
2. Polyamide oder deren Blends oder Legierungen gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass aus ihnen hergestellte Normprüfkörper Wechselbiegefestigkeiten von mehr als 1'000 000 Zyklen bei 23°C aufweisen.
3. Polyamide oder deren Blends oder Legierungen gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass aus ihnen hergestellte Normprüfkörper Wechselbiegefestigkeiten von mehr als 1'500'000 Zyklen bei 23°C aufweisen.
4. Polyamide oder deren Blends oder Legierungen gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass aus ihnen hergestellte Normprüfkörper Wechselbiegefestigkeiten von mehr als 1'900 000 Zyklen bei 23°C aufweisen.
5. Polyamide gemäss einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die cycloaliphatischen Diamine beziehungsweise die cycloaliphatischen Dicarbonsäuren mindestens einen Cyclohexanring aufweisen.
6. Polyamide gemäss einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die aliphatischen Dicarbonsäuren 8 bis 12 C-Atome aufweisen.
7. Polyamide gemäss einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die aliphatischen Dicarbonsäuren ausgewählt sind aus der Gruppe Decandisäure, Dodecandisäure und ihre Gemische.
8. Polyamide gemäss einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die aliphatischen Dicarbonsäuren durch maximal 10 Mol.-% mindestens einer aromatischen Dicarbonsäure ersetzt sind.
9. Polyamide gemäss einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das cycloaliphatische Diamin an mindestens einem Cyclohexanring mindestens einen Alkylsubstituenten aufweist.
10. Polyamide gemäss Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass der mindestens eine Alkylsubstituent ausgewählt ist aus der Gruppe Methyl-, Ethyl-, Propyl- und Isobutyl-Rest.
11. Polyamide gemäss Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Diamin ein Bis-(3-methyl-4-aminocyclohexyl)-alkan ist.
12. Polyamide gemäss Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass das Diamin ein Bis-(3-methyl-4-aminocyclohexyl)-methan ist.
13. Polyamide gemäss Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass das Diamin ein Bis-(3-methyl-4-aminocyclohexyl)-methan und die Dicarbonsäure Decandisäure oder Dodecandisäure ist.

14. Polyamide gemäss einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Diamin Decandiamin oder Dodecandiamin und die Dicarbonsäure eine Cyclohexandicarbonsäure ist.
15. Polyamide gemäss einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das mindestens eine Homopolyamid ausgewählt ist aus der Gruppe PA69, PA610, PA612, PA11, PA12, PA912, PA 1212.
16. Polyamide gemäss einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusatzstoffe ausgewählt sind aus der Gruppe Gleitmittel, Hitze- und UV-Stabilisatoren, Kettenregler, Pigmente, Farbstoffe, Schlagzähmodifikatoren, Antiflammmittel, Verstärkungsstoffe und Füllstoffe.
17. Formteile, herstellbar aus den Polyamiden oder deren Blends oder Legierungen mit mindestens einem Homopolyamid gemäss einem der Ansprüche 1 bis 16.

#### Claims

1. Transparent, colourless, amorphous polyamides or blends or alloys thereof with at least one homopolyamide, characterised in that the polyamides are synthesised from
  - alkyl-substituted cycloaliphatic diamines containing 14 to 22 C atoms and
  - unbranched aliphatic dicarboxylic acids containing 8 to 14 C atoms, which can be replaced by up to a maximum of 20 mole % of aromatic dicarboxylic acids, or from
  - unbranched aliphatic diamines containing 8 to 14 C atoms and
  - cycloaliphatic dicarboxylic acids containing 8 to 36 C atoms, which can be replaced by up to a maximum of 20 mole % of aromatic dicarboxylic acids,wherein the polyamides or the blends or alloys thereof optionally contain additive substances determined by their processing and/or use.
2. Polyamides or blends or alloys thereof according to claim 1, characterised in that standard test specimens produced from them have fatigue strengths for completely reversed bending stress of more than 1,000,000 cycles at 23°C.
3. Polyamides or blends or alloys thereof according to claim 1, characterised in that standard test specimens produced from them have fatigue strengths for completely reversed bending stress of more than 1,500,000 cycles at 23°C.
4. Polyamides or blends or alloys thereof according to claim 1, characterised in that standard test specimens produced from them have fatigue strengths for completely reversed bending stress of more than 1,900,000 cycles at 23°C.
5. Polyamides according to any one of the preceding claims, characterised in that the cycloaliphatic diamines or cycloaliphatic dicarboxylic acids contain at least one cyclohexane ring.
6. Polyamides according to any one of the preceding claims, characterised in that the aliphatic dicarboxylic acids contain 8 to 12 C atoms.
7. Polyamides according to any one of the preceding claims, characterised in that the aliphatic dicarboxylic acids are selected from the group comprising decanedioic acid, dodecanedioic acid and mixtures thereof.
8. Polyamides according to any one of the preceding claims, characterised in that the aliphatic dicarboxylic acids are replaced by up to a maximum of 10 mole % of at least one aromatic dicarboxylic acid.

9. Polyamides according to any one of claims 1 to 5, characterised in that the cycloaliphatic diamine contains at least one alkyl substituent on at least one cyclohexane ring.
10. Polyamides according to claim 9, characterised in that the at least one alkyl substituent is selected from the groups comprising methyl, ethyl, propyl and isobutyl radicals.
11. Polyamides according to claim 10, characterised in that the diamine is a bis-(3-methyl-4-aminocyclohexyl)-alkane.
12. Polyamides according to claim 11, characterised in that the diamine is a bis-(3-methyl-4-aminocyclohexyl)-methane.
13. Polyamides according to claim 12, characterised in that the diamine is a bis-(3-methyl-4-aminocyclohexyl)-methane and the dicarboxylic acid is decanedioic acid or dodecanedioic acid.
14. Polyamides according to any one of claims 1 to 5, characterised in that the diamine is decanediamine or dodecanediamine and the dicarboxylic acid is a cyclohexanedicarboxylic acid.
15. Polyamides according to any one of the preceding claims, characterised in that the at least one homopolyamide is selected from the group comprising PA69, PA610, PA612, PA11, PA12, PA912, PA1212.
16. Polyamides according to any one of the preceding claims, characterised in that the additive substances are selected from the group comprising internal lubricants, heat and UV stabilisers, chain regulators, pigments, colorants, impact strength modifiers, flame retardants, reinforcing agents and fillers.
17. Mouldings which can be produced from the polyamides or blends or alloys thereof with at least one homopolyamide according to any one of claims 1 to 16.

#### Revendications

1. Polyamides amorphes, incolores, transparents ou leur mélanges ou alliages avec au moins un homopolyamide, caractérisés en ce que les polyamides peuvent être préparés à partir de :
  - diamines cycloaliphatiques alkyl-substituées de 14 à 22 atomes de carbone, et
  - acides dicarboxyliques aliphatiques non ramifiés de 8 à 14 atomes de carbone, lesquels peuvent être remplacés à raison de 20% en mole au maximum par des acides dicarboxyliques aromatiques, ou à partir de :
    - diamines aliphatiques non ramifiées de 8 à 14 atomes de carbone, et
    - acides dicarboxyliques cycloaliphatiques de 8 à 36 atomes de carbone, lesquels peuvent être remplacés à raison de 20% en mole au maximum par des acides dicarboxyliques aromatiques,
- les polyamides ou leurs mélanges ou alliages pouvant contenir éventuellement des additifs pour le besoin de la mise en oeuvre ou de l'utilisation ultérieure.
2. Polyamides ou leurs mélanges ou alliages selon la revendication 1, caractérisés en ce que les échantillons conformes aux normes préparés à partir de ceux-ci présentent une résistance aux flexions alternées de plus de 1 000 000 de cycles à 23°C.
3. Polyamides ou leurs mélanges ou alliages selon la revendication 1, caractérisés en ce que les échantillons conformes aux normes préparés à partir de ceux-ci présentent une résistance aux flexions alternées de plus de 1 500 000 cycles à 23°C.
4. Polyamides ou leurs mélanges ou leurs alliages selon la revendication 1, caractérisés en ce que les échantillons conformes aux normes préparés à partir de ceux-ci présentent une résistance aux flexions alternées sous une charge au pliage pulsatoire de plus de 1 900 000 cycles à 23°C.

## EP 0 725 101 B1

5. Polyamides selon l'une des revendications précédentes, caractérisés en ce que les diamines cycloaliphatiques, respectivement les acides cycloaliphatiques dicarboxyliques, présentent un noyau cyclohexane
- 5 6. Polyamides selon l'une des revendications précédentes, caractérisés en ce que les acides aliphatiques dicarboxyliques présentent de 8 à 12 atomes de carbone.
7. Polyamides selon l'une des revendications précédentes, caractérisés en ce que les acides aliphatiques dicarboxyliques sont choisis parmi le groupe des diacides décanedioïque et dodécanedioïque et leurs mélanges.
- 10 8. Polyamides selon l'une des revendications précédentes, caractérisés en ce que 10% en mole au maximum des acides aliphatiques dicarboxyliques sont remplacés par au moins un acide aromatique dicarboxylique.
9. Polyamides selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisés en ce que la diamine cycloaliphatique présente au moins un substituant alkyle sur au moins un noyau cyclohexane.
- 15 10. Polyamides selon la revendication 9, caractérisés en ce que ledit substituant alkyle est choisi dans le groupe des radicaux méthyle, éthyle, propyle et isobutyle.
- 20 11. Polyamides selon la revendication 10, caractérisés en ce que la diamine est un bis-(3-méthyl-4-aminocyclohexyl) alcane.
12. Polyamides selon la revendication 11, caractérisés en ce que la diamine est le bis-(3-méthyl-4-aminocyclohexyl) méthane.
- 25 13. Polyamides selon la revendication 12, caractérisés en ce que la diamine est le bis-(3-méthyl-4-aminocyclohexyl) méthane et l'acide dicarboxylique est un diacide décanedioïque ou un diacide dodécanedioïque.
14. Polyamides selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisés en ce que la diamine est une décanediamine ou une dodécanediamine et l'acide dicarboxylique est un acide cyclohexanedicarboxylique.
- 30 15. Polyamides selon l'une des revendications précédentes, caractérisés en ce qu'au moins un des homopolyamides est choisi dans le groupe constitué de PA69, PA610, PA612, PA11, PA12, PA912, PA1212.
- 35 16. Polyamides selon l'une des revendications précédentes, caractérisés en ce que les additifs sont choisis dans le groupe des lubrifiants, des stabilisateurs thermiques, des stabilisateurs UV, des agents de régulation de chaînes, des pigments, des colorants, des régulateurs de la résistance aux chocs, des inhibiteurs de flamme, des agents de renforcement et des charges.
- 40 17. Préformé pouvant être obtenu à partir des polyamides ou de leurs mélanges ou de leurs alliages avec au moins un homopolyamide selon l'une des revendications 1 à 16.